

PRODUCTION OF CROSSLINKED POLYOLEFIN MOLDING

Patent Number: JP4185651

Publication date: 1992-07-02

Inventor(s): MIYATA HIROYUKI; others: 04

Applicant(s): FUJIKURA LTD

Requested Patent: JP4185651

Application Number: JP19900317459 19901121

Priority Number(s):

IPC Classification: C08J3/28; C08J7/00

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain a crosslinked polyolefin molding improved in the dispersion of degree of crosslinking in the direction of the thickness by irradiating a crystalline polyolefin with various ultraviolet rays of different wavelengths under specified temperature conditions.

CONSTITUTION: The objective molding is obtained by irradiating a crystalline polyolefin with various ultraviolet rays of different wavelengths under the conditions of a temperature equal to or higher than the crystalline melting point of the crystalline polyolefin. When the crystalline polyolefin is at a temperature equal to or higher than its crystalline melting point, its entire crystalline part is in a molten state, and the transparency is good. Therefore, the markedly improved transmission efficiency of ultraviolet rays increases the crosslinking efficiency. Polyethylenes such as low-density polyethylene, high-density polyethylene, linear polyethylene, ultralow-density polyethylene and ultrahigh-molecular-weight polyethylene are particularly desirable as the crystalline polyolefins because they can give moldings of high crosslinking efficiency.

⑫ 公開特許公報(A) 平4-185651

⑪ Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 平成4年(1992)7月2日
 C 08 J 3/28 CES 7918-4F
 7/00 CES 7258-4F
 // C 08 L 23:02 3 0 4 7258-4F
 7107-4J
 審査請求 未請求 請求項の数 7 (全5頁)

⑭ 発明の名称 架橋ポリオレフィン成形物の製法

⑯ 特 願 平2-317459

⑰ 出 願 平2(1990)11月21日

| | | | | |
|---------|-----------|-----|-----------------|-----------|
| ⑱ 発 明 者 | 宮 田 | 裕 之 | 東京都江東区木場1丁目5番1号 | 藤倉電線株式会社内 |
| ⑱ 発 明 者 | 丹 羽 | 利 夫 | 東京都江東区木場1丁目5番1号 | 藤倉電線株式会社内 |
| ⑱ 発 明 者 | 谷 田 | 光 隆 | 東京都江東区木場1丁目5番1号 | 藤倉電線株式会社内 |
| ⑱ 発 明 者 | 高 橋 | 享 | 東京都江東区木場1丁目5番1号 | 藤倉電線株式会社内 |
| ⑱ 発 明 者 | 会 田 | 温 生 | 東京都江東区木場1丁目5番1号 | 藤倉電線株式会社内 |
| ⑲ 出 願 人 | 藤倉電線株式会社 | | 東京都江東区木場1丁目5番1号 | |
| ⑳ 代 理 人 | 弁理士 志賀 正武 | | 外2名 | |

明 細 書

1. 発明の名称

架橋ポリオレフィン成形物の製法

2. 特許請求の範囲

- (1) 結晶性ポリオレフィンに、その結晶性ポリオレフィンの結晶融点以上の温度条件で、波長の異なる多種類の紫外線を照射することを特徴とする架橋ポリオレフィン成形物の製法。
- (2) 結晶性ポリオレフィンと光増感剤からなる成形物に、その結晶性ポリオレフィンの結晶融点以上の温度条件で、波長の異なる多種類の紫外線を照射することを特徴とする架橋ポリオレフィン成形物の製法。
- (3) 結晶性ポリオレフィンと光増感剤と架橋助剤からなる成形物に、その結晶性ポリオレフィンの結晶融点以上の温度条件で、波長の異なる多種類の紫外線を照射することを特徴とする架橋ポリオレフィン成形物の製法。
- (4) 請求項(1)ないし(3)のいずれかに記載の架

橋ポリオレフィン成形物の製法において、紫外線照射に用いる光源が高圧水銀灯とメタルハライド灯であることを特徴とする架橋ポリオレフィン成形物の製法。

(5) 成形物が電線、ケーブルの被覆物である請求項(1)ないし(4)のいずれかに記載の架橋ポリオレフィン成形物の製法。

(6) 成形物がチューブ、パイプなどの筒状物である請求項(1)ないし(4)のいずれかに記載の架橋ポリオレフィン成形物の製法。

(7) 成形物がフィルム、シートなどの平板状のものである請求項(1)ないし(4)のいずれかに記載の架橋ポリオレフィン成形物の製法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

この発明は、紫外線照射架橋法によって架橋ポリオレフィン成形物を製造する方法に関する。

【従来の技術】

ポリエチレンなどに代表されるポリオレフィンの架橋方法としては、電子線などによる放射線架

橋や有機過酸化物による化学架橋などが知られている。

放射線架橋は、架橋効率が良いが、放射線の透過能率の関係で、厚さが1mm程度以下の薄肉の成形品に限られ、また設備費用が高額、操作も危険を伴う欠点がある。

化学架橋は、厚肉の成形品にも適用可能であるが、架橋に時間を要し、また加熱加圧のための架橋設備が必要となる。また、有機過酸化物を添加したポリオレフィン組成物を押出成形、射出成形する際、有機過酸化物の一部が分解し、いわゆるスコッチなどが生成して成形装置の長時間運転に支障を来すことがある。

また、絶縁電線の分野では、シラン架橋法が知られている。このものでは、水との反応によって架橋反応を行わせるため、絶縁層などの被覆の厚さが3～4mm以上となると水の浸透が遅く、架橋に長時間を要する。また、微量の水分が残留し、電気的特性が十分でないなどの不都合がある。

一方、紫外線照射による架橋については、紫外

ものである。

【作用】

結晶熔点以上の温度においては、結晶性ポリオレフィンはその結晶部分が全て融解状態にあり、透明性が良好になる。このため、紫外線の透過効率が大幅に向上し、架橋効率が增加する。

ここで、紫外線照射による架橋効率は、まず被照射体の光の吸収程度により決定される。

一般に光の吸収は次式で表される。

$$A = \epsilon \cdot d \cdot C$$

A: 吸収量(無次元)

ϵ : 光増感剤の分子吸光係数(l/mol·cm)

d: 試料厚(cm)

C: 開始剤濃度(mol/l)

上式から明らかな通り、試料厚と開始剤濃度を一定とすると、分子吸光係数(ϵ)が大きい程、吸収量は大きくなる。

この分子吸光係数は物質に固有の値であり、例えば、ベンゾフェノンでは、 $\epsilon = 18900$ ($\lambda = 252\text{nm}$)、 $\epsilon = 156$ ($\lambda = 331\text{nm}$)である。

線硬化型塗料やフォトレジストなどの分野で実用化されている。

しかしながら、ポリエチレンなどの結晶性ポリオレフィンに対する紫外線照射による架橋についてはいまだ実用化されていない。

一方、本発明者等は、先に結晶性ポリオレフィンに、その結晶熔点以上の温度条件で紫外線を照射することで、結晶性ポリオレフィンを効率よく紫外線架橋できることを知見し、その実用化を進めている。

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前記方法によって厚肉のものを短時間で架橋させると、紫外線が照射される表面層の架橋は進み易く、厚さ方向に架橋度のバラツキが生じ易いという可能性がある。

【課題を解決するための手段】

本発明は前記課題を解決するためになされたもので、結晶性ポリオレフィンからなる成形物に、その結晶性ポリオレフィンの結晶熔点以上の温度条件で、波長の異なる多種類の紫外線を照射した

尚、 λ は、吸収ピークの紫外線波長である。

ところで、紫外線等の光において、波長が長い程、透過性が大きいことはよく知られている。従って、肉厚なものを架橋(重合)させる場合には、長波長側の紫外線を吸収させることが不可欠である。また、紫外線照射架橋(重合)の場合は、空気中の酸素禁止作用が存在し、架橋阻害がある為に、表面付近での架橋(重合)効率を高める必要がある。

本発明では、長波長の紫外線スペクトルを多くもつ光源と短波長の紫外線スペクトルを多くもつ光源を併用することで、前記課題を解決したものである。

以下、この発明を詳しく説明する。

この発明で用いられる結晶性ポリオレフィンとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1、エチレン・プロピレン共重合体などのエチレン共重合体などがあるが、なかでも低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレンなど

のポリエチレンが、架橋効率が低いものとなって好ましい。勿論、これらの混合物であってもよい。

この結晶性ポリオレフィン、光増感剤との混合物として、種々の成形手段によって成形物とされる。この混合物には、さらに架橋助剤あるいはこの架橋助剤と紫外線吸収剤を混合して、成形物とすることもできる。

ここで用いられる光増感剤としては、ベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、ヘキサクロロベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類や2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリンフェノール)-ブタノンやクロレンジックアンハイドライド、「サンドリー1000」(商品名:モンサント社製)などが用いられる。

この光増感剤の配合量は、結晶性ポリオレフィン100重量部に対して0.2~3重量部程度が好ましく、0.2重量部未満では架橋率向上効果が得られず、また3重量部を越えると過剰となる。

るものの照射された紫外線が紫外線吸収剤に吸収される度合いが大きくなり、架橋効果が低下し、好ましくない。

また、架橋助剤としては、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、N,N'- α -フェニレンジマレイミドなどの水素受容基を有する化合物が用いられ、結晶性ポリオレフィン分子間の架橋反応に関し、架橋反応を促進するためのものである。この架橋助剤の配合量は結晶性ポリオレフィン100重量部に対して通常0.3~4重量部の範囲が好ましい。0.3重量部未満ではこれらの添加の効果が十分に得られず、4重量部を越えると過剰となり、架橋後の成形物の物性等に悪影響を与えて不都合である。

また、上記光増感剤、紫外線吸収剤および架橋助剤以外に、テトラキス-(メチレン-3-(3',5'-ジ第3ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタンなどの老化防止剤等の照射時の温度条件下で透明性を損なわない添加剤、充填材を適宜配合することができる。さらに、照

射時の温度条件下で発泡する4,4'-オキシビスベンゼンスルホンヒドラジド、アゾジカルボンアミドなどの発泡剤を添加することもでき、これによれば発泡架橋成形物を製造することができる。

また、紫外線吸収剤としては、フェニルサリチレートなどのサリチル酸誘導体、2-(2'-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール類、2-ヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシフェノンなどのヒドロキシベンゾフェノン類などが好適に用いられる。例えば、フェニルサリチレートは320nm以下の紫外線を吸収するもので最適である。この紫外線吸収剤の配合量は、結晶性ポリオレフィン100重量部に対して0.05~1重量部の範囲で決められる。配合量が0.05重量部未満では紫外線照射時の結晶性ポリオレフィンの劣化を防止する能力が低く、一方1重量部を越えると紫外線劣化を制御することはでき

射時の温度条件下で発泡する4,4'-オキシビスベンゼンスルホンヒドラジド、アゾジカルボンアミドなどの発泡剤を添加することもでき、これによれば発泡架橋成形物を製造することができる。

また、結晶性ポリオレフィンと光増感剤との混合物あるいは、これに紫外線吸収剤もしくはさらに架橋助剤が添加された混合物の成形手段としては、従来から結晶性ポリオレフィンの成形に用いられている種々のものが適用できる。成形物の形態がシートやフィルムあるいはチューブやパイプなどであれば通常の押出成形機による押出成形が用いられる。また、成形物が電線やケーブルなどの被覆物、例えば絶縁体やシースなどの場合には、クロスヘッドダイを装着した押出機による押出被覆法やテープを巻回する方法などが用いられる。さらに、通常の射出成形法によって成形物としてもよい。ただし、形状が複雑な成形物では、紫外線照射時に結晶融点以上に加熱されるため、その形状が崩れることになるため、適切ではないが、紫外線照射時において、紫外線透過性を有しかつ

耐熱性を有する材料、例えば石英ガラスなどからなる型の内部に成形物を収容するなどの方を講ずれば、複雑な形状のものであってもよい。また、成形品の肉厚は、形状がシート状のものでその両面から紫外線照射が可能なものでは10～15mmが上限となり、片面からのみの照射では5～8mmが上限となる。勿論、紫外線の強度(エネルギー密度)や照射時間を大きく、長くすれば、さらに肉厚の成形物でもよいが、結晶性ポリオレフィンの紫外線による劣化も同時に進行するので注意が必要である。

次いで、このようにして得られた成形物をその結晶性ポリオレフィンの結晶熔点以上の温度条件で紫外線を照射する。

この温度条件は、原則として結晶熔点以上とされるが、好ましくはこの結晶熔点よりも10～20℃程度高い温度とされる。しかし、あまりに高い温度では結晶性ポリオレフィンの熱劣化が進んで望ましくない。成形物が1種以上の結晶性ポリオレフィンからなるものでは、その温度条件を最

できる。

また、電線、ケーブルなどの被覆物の場合には、その周囲外方に光源を均一に配して、全外周部分に均一に照射することもできる。また、銅などの金属導体直上に被覆物を設けたものでは、金属導体表面が反射面として紫外線を反射し、紫外線を効率よく利用することができる。また、成形物の形状がチューブやパイプなどの中空の筒状物の場合にはその外周部分から同様にして均一に照射することができ、中空部の内径が大きいときには中空部内に紫外線光源を配置して内外側から同時に照射してもよい。さらに、押出成形機のダイの出口部分に接近して紫外線光源を配置しておき、押出成形直後の結晶熔点以上の高温状態で直接紫外線を照射するようにしてもよい。

このような条件での紫外線照射によって、例えばポリエチレンでは約90%までの架橋密度を持つ程度にまで架橋でき、また厚さが3mm程度のポリエチレンのシートでは10～30秒で架橋が行なわれる。

も高い結晶熔点以上とする。

また、紫外線の照射条件としては、波長が200nm以下でない線源を用いる。

そのためには、高圧水銀灯(波長域250～600nm)やメタルハライド(波長域200～600nm)が適している。

本発明では、相対的に短波長側に紫外線スペクトルを多くもつ高圧水銀灯と長波長側に紫外線スペクトルを多くもつメタルハライドを併用するものである。

また、その強度(エネルギー密度)は、 $10^{-1} \sim 10^{-4}$ (アインシュタイン/cm²・分)の範囲が望ましい。照射時間は、架橋密度、成形品の厚さなどによって変わり、通常は10～60秒程度であるが、この範囲に限られるものでなく、例えば成形品の表面部のみを架橋するものであれば、さらに短時間であってもよい。

さらに、成形物の形状がシートやフィルムなどの平板状のものでは、その両面側に紫外線光源を配すれば肉厚の成形物を短時間に架橋することが

架橋後の成形物は、自然空冷、水冷などの冷却手段によって冷却されて架橋成形物となる。

このような架橋ポリオレフィン成形物の製法においては、結晶性ポリオレフィンが完全に無定形で透明性が良好な状態で紫外線の照射を受けるため、紫外線がよく吸収かつ透過され、成形物の深部にまで到達して均一に架橋が行われる。また、結晶熔点以上となっているので、ポリマー分子の動きが活発となっており、架橋反応が一層速やかに進行する。特に、光増感剤を添加することで、その増感作用で光エネルギーの利用効率が向上し、架橋反応が促進され、架橋助剤を添加したものは活性基の濃度が増加してポリマー分子鎖間の反応を促すことになる。また、紫外線吸収剤の作用により、紫外線による結晶性ポリオレフィン自体の光分解が最小限に抑えられ、若干の架橋率の低下はあるものの光分解に伴う成形物の着色や機械的強度等の低下が防止できる。

以下、具体例を示して作用効果を明確にする。

【実施例】

第 1 表

| A (秒) | B (秒) | 架橋度(%) | | |
|----------|----------|--------|----|----|
| | | 内層 | 中層 | 外層 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 5 | 70 | 30 | 10 |
| 0 | 10 | 85 | 70 | 40 |
| 5 | 0 | 10 | 40 | 80 |
| 5 | 5 | 80 | 80 | 80 |
| 5 | 10 | 85 | 80 | 80 |
| 10 | 0 | 10 | 50 | 85 |
| 10 | 5 | 80 | 80 | 85 |
| 10 | 10 | 85 | 85 | 85 |

メルトインデックス(MI)が1の低密度ポリエチレン100重量部に対し、光増感剤として4-クロロベンゾフェノン1重量部、架橋助剤としてトリアリルイソシアヌレート1重量部添加し、断面積100mm²の導体上に押出機により160℃の温度で絶縁体を厚さ3mmに被覆した。

押出被覆後、絶縁体温度が150℃以上に保持されている条件下で紫外線照射した。この際の紫外線照射は、高圧水銀灯(120w/cm)を0～10秒、メタルハライド灯(120w/cm)を0～10秒とした。

紫外線照射後、冷却槽に導き、絶縁電線を得た。

得られた各絶縁電線の内層、中層、外層の各架橋度を調べ、結果を第1表に示した。

以下余白

A:高圧水銀灯

B:メタルハライド灯

第1表の結果から、高圧水銀灯とメタルハライド灯からなる紫外線スペクトルの最多波長領域の異なる紫外線を光源に併用することで、内層、中

層、外層共に均一な架橋度の絶縁体を得ることができることが認められる。

【 発明の効果 】

以上説明したように、本発明の架橋ポリオレフィン成形物の製法は、結晶性ポリオレフィンからなる成形物に、その結晶性ポリオレフィンの結晶融点以上の温度条件で、波長の異なる多種類の紫外線を照射するものであるもので、肉厚のポリオレフィン成形物に対しても効率よく、その深部まで均一に高い架橋密度で、短時間で架橋させることができる。

出願人 藤倉電線株式会社